

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2000年12月26日

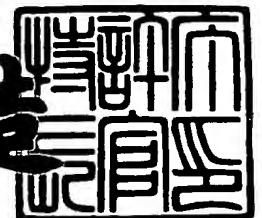
出願番号
Application Number: 特願2000-395738

出願人
Applicant(s): 東洋合成工業株式会社

2001年 1月19日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3114021

【書類名】 特許願

【整理番号】 T012000028

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県印旛郡印旛村若萩 4 - 2 - 1 東洋合成工業株式会社 感光材研究所内

【氏名】 宇都宮 伸

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県印旛郡印旛村若萩 4 - 2 - 1 東洋合成工業株式会社 感光材研究所内

【氏名】 山田 聖悟

【特許出願人】

【識別番号】 000222691

【氏名又は名称】 東洋合成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100101236

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗原 浩之

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000- 7728

【出願日】 平成12年 1月17日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 042309

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710957

【プルーフの要否】 要

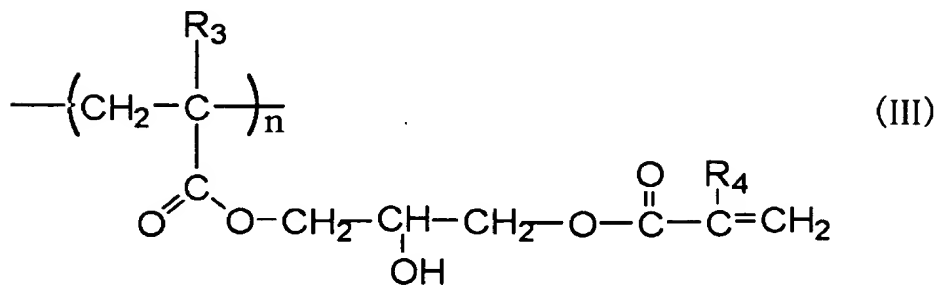
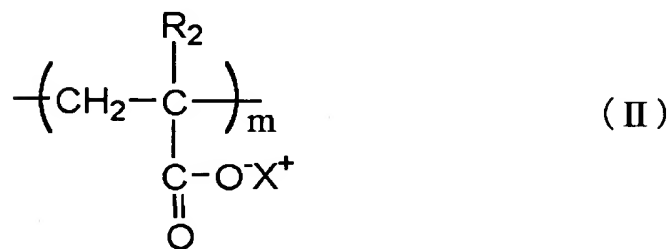
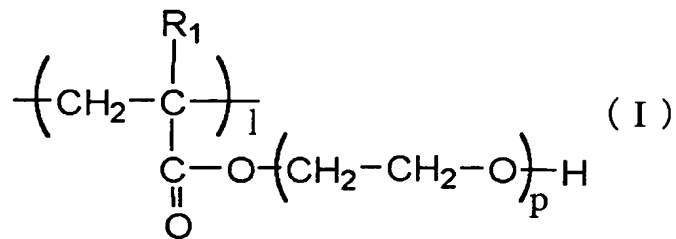
【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子化合物及びその製造方法並びに感光性組成物及びパターン形成方法

【特許請求の範囲】

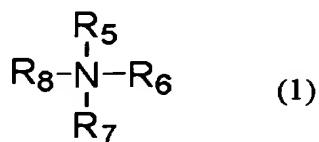
【請求項 1】 下記一般式 (I) ~ (III) に示される構成単位を含み、各構成単位の比率が、 $2 \text{ mol} \% \leq l \leq 73 \text{ mol} \%$ 、 $8 \text{ mol} \% \leq m \leq 83 \text{ mol} \%$ 、及び $15 \text{ mol} \% \leq n \leq 80 \text{ mol} \%$ の範囲にあることを特徴とする高分子化合物。

【化 1】



(但し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ のそれぞれは水素又はメチル基で、両者が混在してもよい。
 X は、水素、アルカリ金属、及び下記一般式 (1) で表されるアンモニウム類から選択される 1 種又は 2 種以上を表す。 p は 1 ~ 10 の整数を表す。)

【化 2】

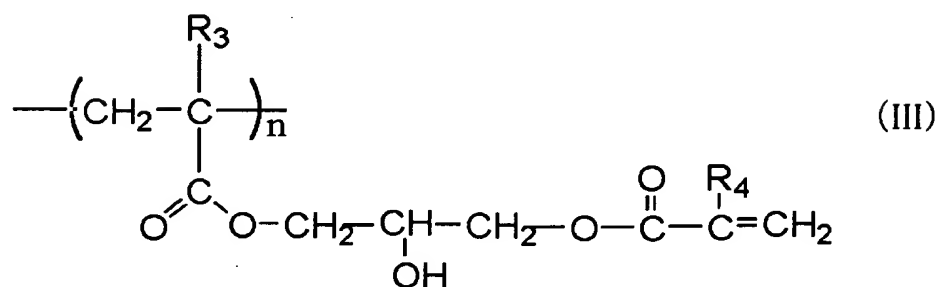
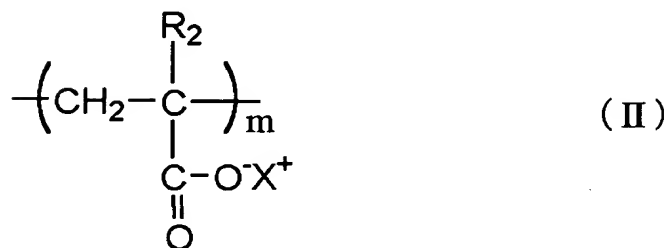
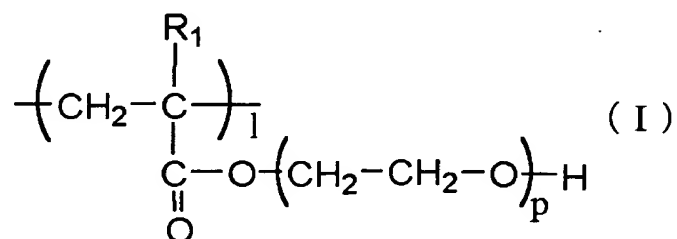


(但し、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_8$ は、それぞれ独立に水素、又はC 1 ～ C 3 のアルキル基もしくはアルカノール基を表す。)

【請求項 2】 請求項 1 において、一般式 (I) ～ (III) に示される構成単位以外の構成単位を 1 0 m o l % 以下含むことを特徴とする高分子化合物。

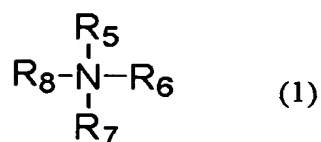
【請求項 3】 少なくとも (メタ) アクリル酸と、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート及びポリオキシエチレンモノ (メタ) アクリレートの少なくとも一方とを構成単位として含有する共重合体へ、グリシジル (メタ) アクリレートを特定割合で付加させることにより、下記一般式 (I) ～ (III) に示される構成単位を含み、各構成単位の比率が、 $2 \text{ mol \%} \leq l \leq 73 \text{ mol \%}$ 、 $8 \text{ mol \%} \leq m \leq 83 \text{ mol \%}$ 、及び $15 \text{ mol \%} \leq n \leq 80 \text{ mol \%}$ の範囲にある高分子化合物を製造することを特徴とする高分子化合物の製造方法。

【化3】



(但し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ のそれぞれは水素又はメチル基で、両者が混在してもよい。
Xは、水素、アルカリ金属、及び下記一般式(1)で表されるアンモニウム類から選択される1種又は2種以上を表す。pは1～10の整数を表す。)

【化4】



(但し、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_8$ は、それぞれ独立に水素、又はC1～C3のアルキル基もしくはアルカノール基を表す。)

【請求項4】 請求項3において、重合禁止剤としてN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩及び4-ヒドロキシ2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルの少なくとも一方を用いることを特徴とする高分子化合物の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 又は 2 の高分子化合物を成分として含有することを特徴とする感光性組成物。

【請求項 6】 請求項 5 において、溶媒として水含有することを特徴とする感光性組成物。

【請求項 7】 請求項 5 又は 6 において、重合性モノマー含有することを特徴とする感光性組成物。

【請求項 8】 請求項 5 ～ 7 の何れかにおいて、着色剤含有することを特徴とする感光性組成物。

【請求項 9】 請求項 5 ～ 8 の何れかにおいて、光重合開始剤および光増感剤の少なくとも一方含有することを特徴とする感光性組成物。

【請求項 10】 請求項 5 ～ 9 の何れかの感光性組成物を用いて塗膜を形成する工程と、中性近傍の水を用いて現像する工程とを具備することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、ネガ型感光性組成物を構成する高分子化合物ならびにそれを用いた感光性組成物において、特に水性現像液で現像可能であり、良好なパターンニング性を有する高分子化合物および感光性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

光重合型レジストに於いて水性現像液で現像可能な感光性組成物として、カルボキシル基含有アクリル系又はメタクリル系共重合体に、アクリレートモノマー又はメタアクリレートモノマー、（以下、アクリル酸及びメタクリル酸を（メタ）アクリル酸、アクリレート及びメタアクリレートを（メタ）アクリレートと記載する）を添加したものが知られている。これらは様々な分野で開発、利用されており、例えば、特開平 9 - 2 3 6 9 1 7 号公報、特開平 9 - 2 4 9 8 2 3 号公報等示されるように、プリント配線板の製造工程で使用するフォトリソグラフィレジスト等の用途に使用されている。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらのレジストは水溶性が低く、現像液にアルカリ溶液を使用しているため、現像液を取り扱う際には注意を要する。また、硬化物の強度を上げるために（メタ）アクリレート系モノマーを添加する必要があるが、（メタ）アクリレート系モノマーは一般に皮膚刺激性が強く、引火性であることが多いため取り扱い上の問題が多く好ましくない。

【 0 0 0 4 】

本発明はこのような事情に鑑み、引火性がなく、安全な取り扱いができ、水現像が可能で、かつモノマーの添加がなくても高解像度が得られる感光性組成物とすることができる高分子化合物及びその製造方法並びに感光性組成物及びパターン形成方法を提供することを課題とする。

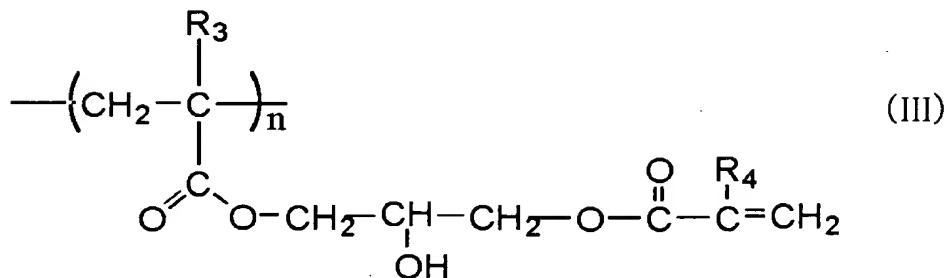
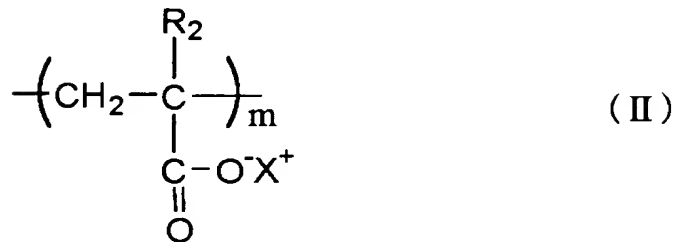
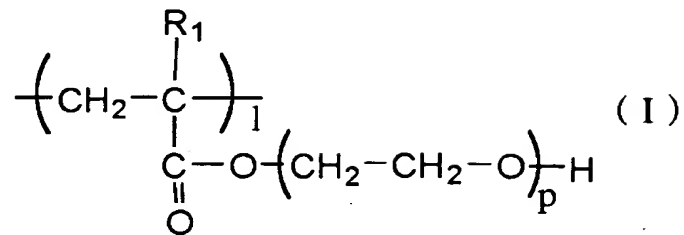
【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決する本発明の第 1 の態様は、下記一般式（I）～（III）に示される構成単位を含み、各構成単位の比率が、 $2 \text{ mol} \% \leq l \leq 73 \text{ mol} \%$ 、 $8 \text{ mol} \% \leq m \leq 83 \text{ mol} \%$ 、及び $15 \text{ mol} \% \leq n \leq 80 \text{ mol} \%$ の範囲にあることを特徴とする高分子化合物にある。

【 0 0 0 6 】

【化5】

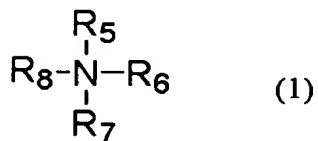


【0007】

(但し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ のそれぞれは水素又はメチル基で、両者が混在してもよい。
Xは、水素、アルカリ金属、及び下記一般式(1)で表されるアンモニウム類から選択される1種又は2種以上を表す。pは1～10の整数を表す。)

【0008】

【化6】



【0009】

(但し、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_8$ は、それぞれ独立に水素、又はC1～C3のアルキル基もしくはアルカノール基を表す。)

【0010】

本発明の第2の態様は、第1の態様において、一般式(I)～(III)に示される構成単位以外の構成単位を10mol%以下含むことを特徴とする高分子化合物にある。

【0011】

本発明の第3の態様は、少なくとも(メタ)アクリル酸と、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及びポリオキシエチレンモノ(メタ)アクリレートの少なくとも一方とを構成単位として含有する共重合体へ、グリシジル(メタ)アクリレートを特定割合で付加させることにより、上記一般式(I)～(III)に示される構成単位を含み、各構成単位の比率が、 $2\text{mol}\% \leq l \leq 73\text{mol}\%$ 、 $8\text{mol}\% \leq m \leq 83\text{mol}\%$ 、及び $15\text{mol}\% \leq n \leq 80\text{mol}\%$ の範囲にある高分子化合物を製造することを特徴とする高分子化合物の製造方法にある。

【0012】

本発明の第4の態様は、第3の態様において、重合禁止剤としてN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩及び4-ヒドロキシ2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルの少なくとも一方を用いることを特徴とする高分子化合物の製造方法にある。

【0013】

本発明の第5の態様は、第1又は2の態様の高分子化合物を成分として含有することを特徴とする感光性組成物にある。

【0014】

本発明の第6の態様は、第5の態様において、溶媒として水を含有することを特徴とする感光性組成物にある。

【0015】

本発明の第7の態様は、第5又は6の態様において、重合性モノマーを含有することを特徴とする感光性組成物にある。

【0016】

本発明の第8の態様は、第5～7の何れかの態様において、着色剤を含有することを特徴とする感光性組成物にある。

【 0 0 1 7 】

本発明の第 9 の態様は、第 5 ～ 8 の何れかの態様において、光重合開始剤および光増感剤の少なくとも一方を含有することを特徴とする感光性組成物にある。

【 0 0 1 8 】

本発明の第 1 0 の態様は、第 5 ～ 9 の何れかの態様の感光性組成物を用いて塗膜を形成する工程と、中性近傍の水を用いて現像する工程とを具備することを特徴とするパターン形成方法にある。

【 0 0 1 9 】

かかる本発明は、(メタ)アクリル酸と、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート若しくはポリオキシエチレンモノ(メタ)アクリレートとの共重合体へ、グリシジル(メタ)アクリレートを特定割合で付加させることにより、水現像可能であり、基材への密着性が良好で、耐酸性も高いという知見に基づいて完成されたものである。

【 0 0 2 0 】

本発明の高分子化合物は、一般式 (I) と、一般式 (II) が、熱架橋反応することによる熱硬化性を有すると共に一般式 (III) による光硬化性を併せ持つという特長を有する。

【 0 0 2 1 】

本発明の高分子化合物は一般式 (I) 、 (II) および (III) の構造を含んでいれば、その結合状態に制限は無く、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等、何れであっても構わない。

【 0 0 2 2 】

本発明の高分子化合物中に含まれる一般式 (I) ～ (III) の成分比 (上述した l 、 m 、 n) は、それぞれ、 $2 \text{ mol} \% \leq l \leq 73 \text{ mol} \%$ 、 $8 \text{ mol} \% \leq m \leq 83 \text{ mol} \%$ 、及び $15 \text{ mol} \% \leq n \leq 80 \text{ mol} \%$ の範囲であるのが望ましい。ここで、 l の比率が低過ぎれば、本発明の高分子化合物の特長の一つである熱硬化性が得られず、 l の比率が高過ぎれば、他の構成単位が減少するため、結果として必要な感光性が得られなくなる。また、 m の比率が低過ぎれば、必要な現像性、水溶性が得られず、高過ぎれば硬化物の耐水性が低下する。また、 n の

比率が低過ぎれば、必要な感光性が得られず、高過ぎれば他の構成単位が減少するため、必要な現像性、水溶性、または熱硬化性が得られなくなる。なお、 p は1～10であるが、 p が10を超える場合、感光性組成物の解像度低下、および硬化物の耐水性低下が起こる。

【0023】

残りの成分は一般式(I)のみでも、他の共重合成分を含んでも良い。共重合成分は、本発明の高分子化合物の接着性、硬化膜物性を損なわないために10mol%未満であることが好ましい。

【0024】

他の共重合成分としては、マレイン酸等の不飽和有機酸およびそれらの無水物、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート類、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド等のアクリルアミド類、スチレン、ヒドロキシスチレン等のスチレン類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルイミダゾール等を挙げることが出来る。

【0025】

本発明の高分子化合物を合成するには、溶剤中で重合開始剤を使用して重合を行うことが好ましい。使用する溶剤に特に制限はないが、本発明の高分子化合物が溶解する組成が望ましい。

【0026】

溶剤の一例としては、水、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のエチレングリコール類、エ

チレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル類、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルアセテート類、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のプロピレングリコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル等のプロピレングリコールエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールエーテルアセテート類、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、およびそれらの混合物が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

溶剤の使用量は、溶液中の高分子化合物が5～70wt%になるよう調整することが好ましい。より好ましくは20～60wt%である。高分子化合物比が5wt%以下では重合速度が遅く、未反応モノマーが残留する場合がある。70wt%以上では粘度が高く取り扱いが難しく、反応速度の調節も困難になるなどの問題がある。

【 0 0 2 8 】

重合開始剤は熱重合開始剤、光重合開始剤、レドックス系開始剤等、公知のものを使用できるが、取り扱いの容易さ、反応速度と分子量調節のしやすさから、過氧化物系、アゾ系等のラジカル重合開始剤を使用することが好ましい。

【 0 0 2 9 】

重合開始剤の一例である、過氧化物としては、メチルエチルケトンパーオキシ

イド、シクロヘキサノンパーオキシライド、メチルシクロヘキサノンパーオキシライド、アセチルアセトンパーオキシライド、メチルアセトアセテートパーオキシライド、1, 1-ビス(ターシャリブチルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(ターシャリブチルパーオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ビス(ターシャリヘキシルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(ターシャリヘキシルパーオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ビス(ターシャリブチルパーオキシ) シクロドデカン、イソブチリルパーオキシライド、ラウロイルパーオキシライド、こはく酸パーオキシライド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシライド、過酸化ベンゾイル、オクタノイルパーオキシライド、ステアロイルパーオキシライド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ビス-(4-ターシャリブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、(α , α -ビス-ネオデカノイルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、パーオキシネオデカン酸クミルエステル、パーオキシネオデカン酸オクチルエステル、パーオキシネオデカン酸ヘキシルエステル、パーオキシネオデカン酸ターシャリブチルエステル、パーオキシピバリン酸ターシャリヘキシルエステル、パーオキシピバリン酸ターシャリブチルエステル、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ) ヘキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、パーオキシ-2-エチルヘキサン酸ターシャリヘキシルエステル、パーオキシ-2-エチルヘキサン酸ターシャリブチルエステル、パーオキシ-3-メチルプロピオン酸ターシャリブチルエステル、パーオキシラウリン酸ターシャリブチルエステル、ターシャリブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、ターシャリヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ターシャリブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、過酢酸ターシャリブチルエステル、過安息香酸ターシャリヘキシルエステル、過安息香酸ターシャリブチルエステル等が挙げられる。これらの過酸化物に還元剤を加えてレドックス開始

剤系とすることも可能である。

【0030】

アゾ系開始剤としては、1, 1-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-ブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-バレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノ-プロパン)塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(2-ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(2-メチル-プロピオンアミド)2水塩、4, 4'-アゾビス(4-シアノ-吉草酸)、2, 2'-アゾビス(2-ヒドロキシメチルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸)ジメチルエステル(ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(和光純薬工業株式会社製: V-601)、シアノ-2-プロピルアゾホルムアミド等が挙げられる。

【0031】

上記の過酸化物系開始剤、アゾ系開始剤に加え、好ましい分子量範囲を達成するために、連鎖移動剤、連鎖停止剤、重合促進剤等、公知の分子量調節剤を添加することも出来る。

【0032】

このようにして合成された高分子化合物に、必要に応じて触媒、溶媒、(メタ)アクリロイル基の重合を抑制するための重合禁止剤を加え、所定時間加熱することによりグリシジル(メタ)アクリレートを付加させる。

【0033】

このときの触媒としては、ピリジン、キノリン、イミダゾール、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エ

チルモルホリン、トリエチレンジアミン、N，N-ジメチルアニリン、N，N-ジメチルベンジルアミン、トリス（N，N-ジメチルアミノメチル）フェノール等のアミン類、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム化合物、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等が挙げられる。

【0034】

また、重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、*t*-ブチルハイドロキノン、*t*-ブチルカテコール、N-メチル-N-ニトロソアニリンまたはN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン・アンモニウム塩（和光純薬工業株式会社製：Q-1300）、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン・アルミニウム塩（和光純薬工業株式会社製：Q-1301）、2，2，6，6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2，2，6，6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル等が挙げられるが、特に、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩、4-ヒドロキシ-2，2，6，6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルが好適である。

【0035】

このようにして合成された高分子化合物に、水溶性、現像性の増加を目的として、無機のアルカリ化合物または有機アミン、アンモニウム類で中和を行うことも可能である。無機のアルカリ化合物としては苛性ソーダ等のアルカリ金属水酸化物が挙げられ、有機アミンとしてはトリエチルアミン等のアルキルアミン類、ジメチルアミノエタノール等のアルキルアルカノールアミン類、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類等が挙げられ、アンモニウム類としては、水酸化アンモニウム、水酸化メチルアンモニウム、水酸化ジメチルアンモニウム、水酸化トリメチルアンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）等を挙げることが出来る。

【0036】

中和度は高分子化合物の組成、分子量、目的とする水溶性、現像性によって適正值が変化するため、目的に応じて適宜決定すればよい。

【 0 0 3 7 】

このようにして合成された高分子化合物は、精製、保存、溶剤変更などの目的で、固体として取り出すことができ、これを用いて感光性組成物を構成することにより、有機溶剤を含まない感光性組成物とすることが出来る。取り出し方法に制限は無いが、スプレー乾燥、フィルム乾燥、貧溶媒への滴下、再沈等が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

このようにして合成された高分子化合物を用いて感光性組成物を構成するには、光重合開始剤および／または光増感剤を混合するのが好ましい。これらの化合物は溶剤に溶解、もしくは分散した状態で混合するか、高分子化合物に対し化学的に結合させてもよい。

【 0 0 3 9 】

適用される光重合開始剤、光増感剤に特に制限はないが、一例として、ベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、ビス-N, N-ジメチルアミノベンゾフェノン、ビス-N, N-ジエチルアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、クロロチオキサントン、イソプロポキシクロロチオキサントン等のチオキサントン類、エチルアントラキノン、ベンズアントラキノン、アミノアントラキノン、クロロアントラキノン、アントラキノン-2-スルホン酸塩、アントラキノン-2, 6-ジスルホン酸塩、等のアントラキノン類、アセトフェノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル類、2, 4, 6-トリハロメチルトリアジン類、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール

ル二量体、2-(2,4-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体等の、2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体類、ベンジルジメチルケタール、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、フェナントレンキノン、9,10-フェナンスレンキノン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等ベンゾイン類、9-フェニルアクリジン、1,7-ビス(9,9'-アクリジニル)ヘプタン等、アクリジン誘導体、ビスアシルフォスフィンオキサイド、およびこれらの混合物等が挙げられる。

【0040】

これらの光重合開始剤および／または光増感剤に加え、促進剤等を添加することも出来る。これらの例として、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、N,N-ジメチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

【0041】

本発明の感光性組成物は、重合性モノマーを添加することにより、感度、耐薬品性、耐熱性および機械的強度を向上させることができる。また、流動特性調節等の目的で重合性モノマーを添加することも可能である。重合性モノマーの種類は、適用する用途、目的によって適切なものを選択する必要がある、一概には言えないが、例えば、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(エチレン基の数が2~14のもの)、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシトリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(プロピレン基の数が2~14のもの)、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)ア

クリレート、ビスフェノールAポリオキシエチレンジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジオキシエチレンジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAトリオキシエチレンジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAデカオキシエチレンジ（メタ）アクリレート、多価カルボン酸（無水フタル酸等）と水酸基及びエチレン性不飽和基を有する化合物（ β -ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等）とのエステル化物、（メタ）アクリル酸のアルキルエステル {（メタ）アクリル酸メチルエステル、（メタ）アクリル酸エチルエステル、（メタ）アクリル酸ブチルエステル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等}、およびエポキシ化合物の（メタ）アクリル酸付加物として、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ソルビトールトリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等のエポキシ化合物の（メタ）アクリル酸付加物、マレイン酸等の不飽和有機酸およびそれらの無水物、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド等のアクリルアミド類、スチレン、ヒドロキシスチレン等のスチレン類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルイミダゾール等、およびそれらの混合物などが挙げられる。

【0042】

感光性組成物は、着色剤を添加することにより基板表面または分散性添加物によるハレーションが低減し、解像度が向上する。添加する着色剤の種類は、パターン形成を行う基板材質や適用する光重合開始剤によって適切なものを選択する

必要があり、一概には言えないが、例えば、フタロシアニン系染料、アントラキノン系染料、アゾ系染料、インジゴ系染料、クマリン系染料、トリフェニルメタン系染料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料、クマリン系顔料、トリフェニルメタン系顔料およびそれらの混合物等が挙げられる。これらの着色剤を製品検査等における視認性向上の目的で添加することも可能である。

【 0 0 4 3 】

本発明の感光性組成物は溶液又はペーストの形態とすることができる。溶液又はペーストを形成するために溶剤を含有することも可能である。適用される溶剤の種類に特に制限はないが、一例として、水、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のエチレングリコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル類、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルアセテート類、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のプロピレングリコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル等のプロピレングリコールエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールエーテルアセテート類、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、およびそれらの混合物が挙げられる。作業環境安全性、引火性などの問題から水を含むことが好ましい。

【 0 0 4 4 】

カップリング剤等、従来公知のものを必要に応じて配合できる。

【 0 0 4 5 】

適宜選択できる。

- | | |
|-----------------|------------------|
| ・ 高分子化合物 | : 1 ~ 95 wt % |
| ・ 光重合開始剤および光増感剤 | : 0.02 ~ 30 wt % |
| ・ 水 | : 2 ~ 96 wt % |
| ・ 重合性モノマー | : 0 ~ 60 wt % |
| ・ 着色剤 | : 0 ~ 50 wt % |

【 0 0 4 6 】

ピンコート、スプレーコート、ディップコート、スリットコート等が適用される

【 0 0 4 7 】

、UV、もしくは電子線で露光が行われる。

【 0 0 4 8 】

露光した塗膜を湿式で現像することにより、パターンを形成することができる

【 0 0 4 9 】

る。

【0050】

現像液としては、中性の水を用いるのが好ましいが、弱酸性、弱アルカリ性であってもかまわない。現像性補助の目的で有機溶剤、界面活性剤、消泡剤等を添加することも可能である。

【0051】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施例を説明するが、（この高分子化合物を用いて構成される感光性組成物の種類、使用目的によって異なるため、）あくまで例示であり、本発明の範囲を制限するものではない。

【0052】

（合成例1）

2-ヒドロキシエチルアクリレート43.5g、メタクリル酸130.5g、ジメチル2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）（和光純薬工業株式会社製：V-601）6.8gをプロピレングリコール87.0gに溶解させた後、窒素気流下で80℃に保持したプロピレングリコール457.4g中に2時間かけて滴下した。そのまま4時間熟成したのち、反応温度を100℃まで上げ、2時間熟成させて透明な粘稠性高分子溶液を得た。この高分子溶液を再度80℃まで冷却したものにピリジン13.0g、プロピレングリコール32.0gに溶解させたN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン・アンモニウム塩（和光純薬工業株式会社製：Q-1300）0.6gをそれぞれ添加したのち、グリシジルメタクリレート116.0gを30分かけて滴下し80℃のまま6時間保持して淡赤色の粘稠性高分子溶液（A）を得た。

【0053】

得られた高分子溶液（A）中の未反応モノマーを高速液体クロマトグラフィーによって定量し、高分子化合物の一般式（I）～（III）のモル％を算出した結果、 $l = 13.7 \text{ mol} \%$ 、 $m = 56.5 \text{ mol} \%$ 、 $n = 29.8 \text{ mol} \%$ であった。また、この高分子溶液の酸価は 100 mg-KOH/g 、不飽和当量は 1.4 meq/g であった。

【0054】

（合成例2）

合成例 1 で得られた高分子溶液 (A) 1 0 0 g を、攪拌機を備えた 1 0 0 0 m l 酢酸エチル溶液中へ滴下し、1 時間分散を行った後、濾別、乾燥を行い白色粉末 (B) を得た。

【 0 0 5 5 】

(合成例 3)

2-ヒドロキシエチルアクリレート 6 0 . 0 g、アクリル酸 1 8 0 . 0 g、ジメチル 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) (和光純薬工業株式会社製: V-6 0 1) 2 . 0 g をプロピレングリコール 6 3 . 0 g に溶解させた後、窒素気流下で 8 0 °C に保持したプロピレングリコール 3 5 6 . 9 g 中に 2 時間かけて滴下した。そのまま 4 時間熟成したのち、反応温度を 1 0 0 °C まで上げ、2 時間熟成させて透明な粘稠性高分子溶液を得た。この高分子溶液を再度 8 0 °C まで冷却したものにピリジン 1 7 . 8 g、プロピレングリコール 3 2 . 0 g に溶解させた N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン・アンモニウム塩 (和光純薬工業 (株) 製: Q-1 3 0 0) 0 . 4 g をそれぞれ添加したのち、グリシジルメタクリレート 1 6 0 . 0 g を 3 0 分かけて滴下し 8 0 °C のまま 6 時間保持して淡赤色の粘稠性高分子溶液 (C) を得た。

【 0 0 5 6 】

得られた高分子溶液 (C) 中の未反応モノマーを高速液体クロマトグラフィーによって定量し、高分子化合物の一般式 (I) ~ (III) のモル%を算出した結果、 $l = 12.4 \text{ mol } \%$ 、 $m = 61.3 \text{ mol } \%$ 、 $n = 26.3 \text{ mol } \%$ であった。また、この高分子溶液の酸価は 48.2 mg-KOH/g 、不飽和当量は 0.96 meq/g であった。

【 0 0 5 7 】

(比較合成例 1)

メチルメタクリレート 8 0 . 0 g、イソブチルメタクリレート 5 . 0 g、アクリル酸 1 5 . 0 g、ジメチル 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) (和光純薬工業株式会社製: V-6 0 1) 0 . 7 g の混合液を、窒素気流下で 8 0 °C に保持したジエチレングリコールモノブチルエーテル 6 5 . 0 g 中に 5 時間かけて滴下した。そのまま 1 時間熟成したのち、反応温度を 1 0 0 °C まで上げ、

2時間熟成させて透明な粘稠性高分子溶液を得た。この高分子溶液を再度80℃まで冷却したものにピリジン1.5g、重合禁止剤としてハイドロキノン0.2gをそれぞれ添加したのち、グリシジルメタクリレート15.0gを30分かけて滴下し80℃のまま6時間保持して淡赤色の粘稠性高分子溶液(D)を得た。

【0058】

得られた高分子溶液(D)中の未反応モノマーを高速液体クロマトグラフィーによって定量し、高分子化合物の一般式(I)～(III)のモル%を算出した結果、 $l = 0 \text{ mol } \%$ 、 $m = 17.7 \text{ mol } \%$ 、 $n = 9.2 \text{ mol } \%$ であった。また、この高分子溶液の酸価は 34.0 mg-KOH/g 、不飽和当量は 0.65 meq/g であった。

【0059】

(実施例1)

合成例1で得られた高分子溶液(A)100gに、中和アルカリとして10%-NaOH水溶液2.7g、光重合開始剤として1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製：製品名Irgacure 2959)1.8g、イオン交換水65gを添加して感光性組成物を得た。

【0060】

この感光性組成物をスピンコーターで金属基板上に塗布し、80℃のクリーンオーブンで20分間乾燥した後、室温まで冷却した。続いて所定のパターンを備えたマスクを介し、照度 2.5 mW/cm^2 の超高圧水銀灯で 1350 mJ/cm^2 の紫外線を照射した後、イオン交換水で30秒間スプレー現像し、目的のパターンを得た。パターンの膜厚は $5 \mu\text{m}$ 、解像度は $10 \mu\text{m}$ であり、感度はウグラスステップタブレットで5段であった。

【0061】

この感光性組成物を40℃で保存し、パターニング特性の変化を試験したが、2週間後でも物性に变化は認められなかった。また、この感光性組成物をクリーブランド開放式により引火点の測定を行ったところ引火点は確認されなかった。

【0062】

(実施例 2)

合成例 2 で得られた白色粉末 (B) 35 g に、中和アルカリとして 10% - NaOH 水溶液 2.7 g、光重合開始剤として 1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - フェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製：製品名 I r g a c u r e 2 9 5 9) 1.8 g、イオン交換水 130 g を添加し、十分に溶解させ感光性組成物を得た。

【0063】

この感光性組成物をスピンコーターで金属基板上に塗布し、80℃のクリーンオーブンで 20 分間乾燥した後、室温まで冷却した。続いて所定のパターンを備えたマスクを介し、照度 2.5 mW/cm^2 の超高圧水銀灯で 1350 mJ/cm^2 の紫外線を照射した後、イオン交換水で 30 秒間スプレー現像し、目的のパターンを得た。パターンの膜厚は $5 \mu\text{m}$ 、解像度は $10 \mu\text{m}$ であり、感度はウグラストップタブレットで 5 段であった。

【0064】

この感光性組成物を 40℃で保存し、パターニング特性の変化を試験したが、2 週間後でも物性に变化は認められなかった。また、この感光性組成物をクリーブランド開放式により引火点の測定を行ったところ引火点は確認されなかった。

【0065】

(実施例 3)

合成例 3 で得られた高分子溶液 (C) 100 g に、中和アルカリとして 10% - NaOH 水溶液 6.8 g、光重合開始剤として 1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - フェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製：製品名 I r g a c u r e 2 9 5 9) 2.5 g、イオン交換水 50 g を添加して感光性組成物を得た。

【0066】

この感光性組成物をスピンコーターで金属基板上に塗布し、80℃のクリーンオーブンで 20 分間乾燥した後、室温まで冷却した。続いて所定のパターンを備えたマスクを介し、照度 2.5 mW/cm^2 の超高圧水銀灯で 1350 mJ/cm^2

m^2 の紫外線を照射した後、イオン交換水で30秒間スプレー現像し、目的のパターンを得た。パターンの膜厚は $5\mu m$ 、解像度は $15\mu m$ であり、感度はウグラストップタブレットで7段であった。

【0067】

この感光性組成物を $40^\circ C$ で保存し、パターニング特性の変化を試験したが、2週間後でも物性に变化は認められなかった。また、この感光性組成物をクリーブランド開放式により引火点の測定を行ったところ引火点は確認されなかった。

【0068】

(実施例4)

合成例1で得られた高分子溶液(A)100gに、中和アルカリとして10%-NaOH水溶液2.7g、光重合開始剤として1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製:製品名Irgacure 2959)1.8g、重合性モノマーとしてポリエチレングリコールジメタクリレート(新中村化学製: NK-9G)4.0g、着色剤として水溶性染料ブリリアントグリーン1.0g、イオン交換水65gを添加して感光性組成物を得た。

【0069】

この感光性組成物をスピンコーターで金属基板上に塗布し、 $80^\circ C$ のクリーンオーブンで20分間乾燥した後、室温まで冷却した。続いて所定のパターンを備えたマスクを介し、照度 $2.5mW/cm^2$ の超高圧水銀灯で $1350mJ/cm^2$ の紫外線を照射した後、イオン交換水で30秒間スプレー現像し、目的のパターンを得た。パターンの膜厚は $5\mu m$ 、解像度は $8\mu m$ であり、感度はウグラストップタブレットで6段であった。

【0070】

(比較例1)

比較合成例1で得られた高分子溶液(D)60gに、ペンタエリスリトールトリアクリレート15g、中和アルカリとしてジメチルエタノールアミン3.0g、光重合開始剤として2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパノン(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製:

製品名 I r g a c u r e 9 0 7) 2 g、イオン交換水 4 8 g を添加して感光性組成物を得た。

【 0 0 7 1 】

この感光性組成物をスピンコーターで金属基板上に塗布し、80℃のクリーンオーブンで20分間乾燥した後、室温まで冷却した。続いて所定のパターンを備えたマスクを介し、照度 2.5 mW/cm^2 の超高圧水銀灯で 1000 mJ/cm^2 の紫外線を照射した後、イオン交換水で30秒間スプレー現像を行ったがパターンを得ることは出来なかった。

【 0 0 7 2 】

また、この感光性組成物を40℃で2週間保存したところ、成分の分離が確認された。

【 0 0 7 3 】

【発明の効果】

以上に説明したように、本発明の高分子化合物は、少なくとも(メタ)アクリル酸と、2-ヒドロキシメタアクリレート及び、ポリオキシエチレンモノ(メタ)アクリレートの少なくとも一方の共重合体へ、グリシジル(メタ)アクリレートオキシエチレンモノ(メタ)アクリレートを特定割合で付加させたので、水現像可能であり、ガラス・金属基板への接着性に優れ、耐酸性も強く、感光性組成物材料として大変有用である。

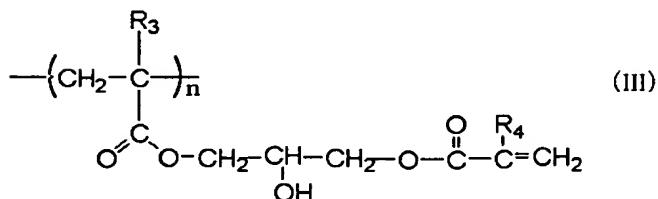
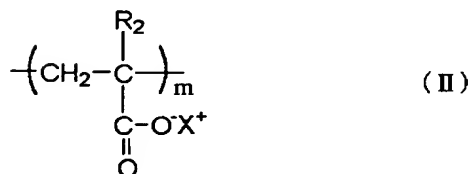
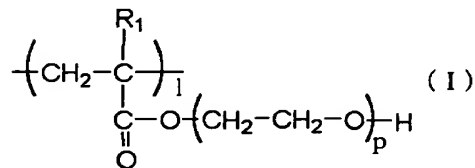
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水性現像液で現像可能であり、良好なパターンニング性を有する、架橋性高分子化合物及びその製造方法並びに感光性組成物及びパターン形成方法を提供する。

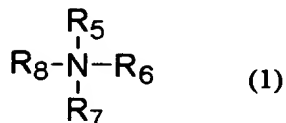
【解決手段】 下記一般式 (I) ~ (III) に示される構成単位を含み、各構成単位の比率が、 $2 \text{ mol} \% \leq l \leq 73 \text{ mol} \%$ 、 $8 \text{ mol} \% \leq m \leq 83 \text{ mol} \%$ 、及び $15 \text{ mol} \% \leq n \leq 80 \text{ mol} \%$ の範囲とする。

【化 1】



(但し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ のそれぞれは水素又はメチル基で、両者が混在してもよい。
X は、水素、アルカリ金属、及び下記一般式 (1) で表されるアンモニウム類から選択される 1 種又は 2 種以上を表す。p は 1 ~ 10 の整数を表す。)

【化 2】



(但し、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_8$ は、それぞれ独立に水素、又は C1 ~ C3 のアルキル基もしくはアルカノール基を表す。)

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000222691]

1. 変更年月日 1990年 8月 5日

[変更理由] 新規登録

住 所 千葉県市川市上妙典1603番地

氏 名 東洋合成工業株式会社